

RECEIVED IN
REC'D PC/PIU 01 FEB 2003

Mod. C.E. - 1-4-7

PCT/EP 03/08465

PEI/EP 03/08465

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 29 OCT 2003

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale
N. RM2002 A 000411

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accusato processo verbale di deposito.



Roma, il 30 LUG. 2003

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

3418 PTIT.

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

marca
da
bolloN.G.
ED

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"Residenza ROMAcodice 021337710022) Denominazione Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Maria Vittoria Primiceri ed altri cod. fiscale denominazione studio di appartenenza Notarbartolo & Gervasi S.p.A.via Savoia n. 82 città ROMA cap 00198 (prov) RM

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

C.S.via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (spz/cl/sci) gruppo/sottogruppo Derivati dello Spirobifluorene, loro preparazione e loro uso.ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

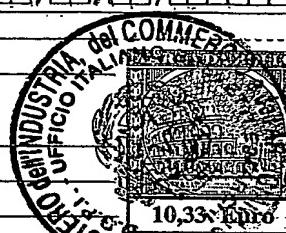
1) BAGALA' RAMPAZZO Liliana 3) MATTIELLO Leonardo
2) FIORAVANTI Giulia 4)

F. PRIORITY

razione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SEGUIMENTO RISERVE
<u>nessuna</u>					Data <u></u> N° Protocollo <u></u>
<u></u>					<u></u>
<u></u>					<u></u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	Prov.	n. pag.	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 1) <u>2</u>	<u>PROV</u>	<u>200</u>
Doc. 2) <u>0</u>	<u>PROV</u>	<u>00</u>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) <u>1</u>	<u>RIS</u>		lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) <u>0</u>	<u>RIS</u>		designazione inventore
Doc. 5) <u>0</u>	<u>RIS</u>		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) <u>0</u>	<u>RIS</u>		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) <u>0</u>	<u>RIS</u>		nominativo completo del richiedente

SEGUIMENTO RISERVE
Data <u></u> N° Protocollo <u></u>
<u></u>
<u></u>
<u></u>
<u></u>

8) attestato di versamento, totale lire Centottantotto/51 obbligatorioCOMPILATO IL 31/07/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I) Maria Vittoria Primiceri dellaCONTINUA SI/NO NO

NOTARBARZOLO & GERVASI S.p.A.

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

RM 2002 A 000411 C.C.I.A.A. di Roma codice 58

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA Reg.AL'anno millequattrocento Duemiladue giorno Uno del mese di AgostoIl (i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopra riportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE RICOGNITORE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PIRELLA

000411

NUMERO DOMANDA

RM 2002

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/08/2002

DATA DI RILASCIO

01/08/2002

NUMERO BREVETTO

A. RICHIENDENTE (I)

Denominazione

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA LA SAPIENZA

Residenza

- ROMA -

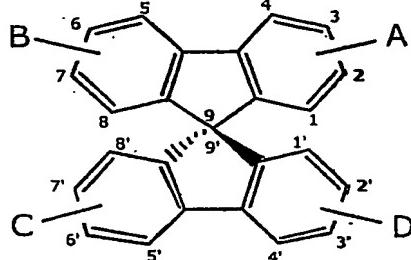
D. TITOLO

Derivati dello Spirobifluorene, loro preparazione e loro uso.

Classe proposta (sez/cl/sci) (gruppo/sottogruppo) /

L. RIASSUNTO

L'invenzione è relativa a derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) ed ai i radicali anioni corrispondenti, rappresentabili attraverso la seguente formula (II):



(II)

in cui A, B, C e D, uguali o differenti fra loro, sono indipendentemente: H o R-Ar-C=O, con Ar gruppo aromatico, R=H, C₁-C_n alifatico lineare, ramificato o ciclico, con n intero positivo 0, preferibilmente C₁-C₁₈, più preferibilmente C₁-C₆. L'invenzione è anche relativa al metodo di preparazione di detti aroil-derivati e radicali anioni. Tali composti trovano applicazione nel campo della componentistica per l'elettronica molecolare.

M. DISEGNO



MF

Descrizione

della domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal titolo: "Derivati dello Spirobifluorene, loro preparazione e loro uso"

a nome di Università degli Studi di Roma "LA SAPIENZA"

con sede in Roma

Inventori designati: Liliana BAGALÀ RAMPAZZO, Giulia FIORAVANTI,

Leonardo MATTIELLO

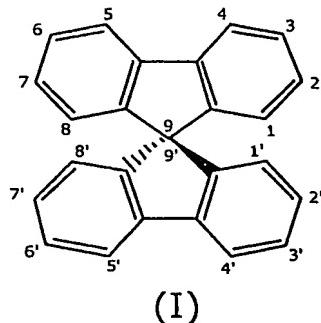
Depositata il con il n.

Campo dell'invenzione

La presente invenzione è relativa a derivati dello Spirobifluorene, anche detto nel seguito SBF, aventi formula generale (II), al metodo di sintesi di detti composti e all'uso di essi, in particolare al loro impiego come materiali nel campo dell'elettronica molecolare.

Arte nota

Gli spirobifluoreni sono una classe di spiro-composti ben nota in chimica organica [(9,9'-Spirobi[9H-fluorene])] e sono caratterizzati genericamente dalla formula (I) seguente:



(I)

La loro preparazione è descritta da Prelog (1) e le loro caratteristiche applicative sono descritte in Aviram (2).

M7

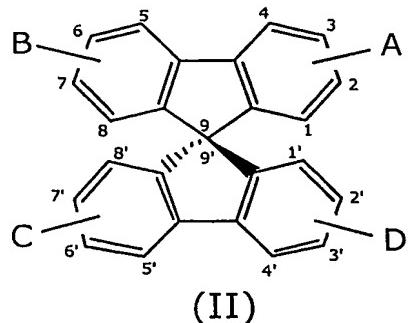
Gli SBF sono fra quelle classi di molecole organiche che possono essere usate al posto di loro corrispondenti specie inorganiche nell'arrangiamento e realizzazione di circuiti e interruttori elettronici.

Il brevetto US 5.840.217 descrive dei derivati dell'SBF da impiegare come materiale per elettroluminescenza.

E' stata ora trovata dagli inventori una classe di composti, derivati dell'SBF, che presenta caratteristiche chimico-fisiche particolarmente interessanti per l'impiego nel campo dell'elettronica molecolare. Con il termine generale di elettronica molecolare si intende il campo tecnico per il quale specie molecolari organiche possono essere usate per applicazioni elettroniche (3), l'elettroluminescenza e la fotoluminescenza essendo tecniche ricomprese in questa dizione.

Sommario dell'invenzione

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione i derivati dell'SBF, in particolare i benzoil-derivati, rappresentabili con la seguente formula (II):



in cui A, B, C e D, uguali o differenti fra loro, sono indipendentemente: H o R-Ar-C=O, con Ar gruppo aromatico, R=H, C₁-C_n alifatico lineare, ramificato o ciclico, con n intero positivo 0, preferibilmente C₁-C₁₈, più preferibilmente C₁-C₆.

Altro oggetto dell'invenzione sono i radicali anioni corrispondenti ai composti di

formula (II). Si intende per radicale anione la specie chimica ottenuta per addizione di un elettrone alla corrispondente specie neutra.

Ancora altro oggetto dell'invenzione è il metodo per preparare i composti di formula (II) e il metodo per preparare i corrispondenti radicali anioni.

Ancora altro oggetto dell'invenzione sono i dispositivi elettronici, in particolare i sistemi computazionali a base molecolare, gli OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) e i componenti per l'ottica non lineare che impiegano i composti di formula (II) o i corrispondenti radicali anioni.

Ulteriore oggetto dell'invenzione è l'uso degli aroil-derivati di SBF e dei corrispondenti radicali anioni nella componentistica per l'elettronica molecolare, in particolare per i sistemi computazionali a base molecolare, per gli OLEDs e per l'ottica non lineare.

Ulteriori oggetti risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata dell'invenzione.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce ai derivati dell'SBF di formula (II), a spiro composti cioè in cui almeno un sostituente è R-Ar-C=O, indicandosi con Ar gruppo aromatico o aromatico sostituito, eventualmente condensato, eventualmente contenente eteroatomi, l'Ar potendo essere sostituito con catene alifatiche R, in cui R ha il significato sopra detto. In particolare Ar può essere fenile, bifenile, 1-naftile, 2-naftile, 2-tienile, 2-furile, 2-pirrolo.

Nell'ambito della presente invenzione e con riferimento alla formula (II), particolarmente preferiti sono:

- i composti (III) in cui è: B=C=D=H, A in posizione 2 con Ar=fenile, R=H;
- i composti (IVa) in cui è: B=D=H, A e C in posizione 2 e 2' oppure in

posizione 2 e 7', con Ar=fenile, R=H;

- i composti (IVb) in cui è: B=C=H, A e D in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile, R=H;
- i composti (V) in cui è: B=C=D=H, A in posizione 2 con Ar=fenile, R=p-tert-Bu;
- i composti (VIa) in cui è: B=D=H, A e C in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile, R= p-tert-Bu;
- i composti (VIb) in cui è: B=C=H, A e D in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile, R= p-tert-Bu.

Poiché alcune delle molecole dell'invenzione sono dotate di asimmetria assiale, sono ricompresi nell'ambito dell'invenzione gli enantiomeri sia in miscela che come composti puri.

La presenza dell'alifatico R sull'Ar, ad esempio il gruppo t -Bu come nelle molecole (V) e (VIa e VIb), ha il vantaggio di migliorare la solubilità nei comuni solventi, p. es.: acetonitrile, dimetilformammide, CDCl₃, e altri solventi e quindi migliorarne la processabilità e l'identificazione per mezzo delle usuali tecniche analitiche spettroscopiche.

Un metodo per preparare i composti dell'invenzione è quello di impiegare come prodotto di partenza l'SBF non funzionalizzato (formula (I)). Il metodo comprende gli stadi seguenti: l'addizione, mediante metodi convenzionali (ad es. descritto in (4)), di R-Ar-C=OCl ove R-Ar ha il significato detto sopra, all'SBF non funzionalizzato (formula (I)). Le condizioni ottimali per ottenere i composti voluti sono alla portata del tecnico del ramo.

Un metodo alternativo per preparare i composti dell'invenzione prevede l'utilizzo, come intermedio, di SBF funzionalizzato come cloruro acilico



SBF(COCl)_x, con x intero positivo 1 e pari al numero di sostituenti che si intendono ottenere sull'SBF. Il cloruro acilico viene poi combinato con R-Ar-H, in cui R ed Ar hanno il significato sopra detto. Il cloruro acilico intermedio può essere preparato dai corrispondenti acidi carbossilici dell'SBF, SBF(COOH)_x, a loro volta ottenuti dai corrispondenti acetil-derivati SBF(COCH₃)_x, avendo x in entrambi i casi il significato sopra detto.

Il composto 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,2'-dicarbonil dicloruro (SBF(COCl)₂) è noto con numero CAS 67665-11-6.

I composti 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2-carbonil cloruro, 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,2',7-tricarbonil tricloruro ed il 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,2',7-7'tetracarbonil tetracloruro sono nuovi, essi possono essere preparati in analogia al dicloruro sopra menzionato, la cui preparazione è indicata negli esempi.

I radical anioni dei composti (II) si ottengono, preferibilmente per via chimica ed elettrochimica per aggiunta di un elettrone al corrispondente composto neutro; particolarmente preferita è la via elettrochimica per la sua facilità di esecuzione. Particolarmente preferiti sono i radical anioni dei composti (III), (IVa, IVb), (V) e (VIa, VIb). Il metodo elettrochimico per ottenere i radical anioni in generale è descritto in (5).

Tale metodo viene realizzato utilizzando una cella elettrochimica comprendente due scomparti: uno anodico e uno catodico; in quello catodico vengono posti un elettrodo di lavoro e un elettrodo di riferimento a calomelano. Un solvente aprotico viene reso anidro secondo le usuali procedure (5), ad esso viene aggiunto un elettrolita di supporto, anch'esso reso anidro, in modo tale da avere una concentrazione compresa fra 1 M e 0,01 M, preferibilmente 0,2 M e 0,05 M, particolarmente preferibilmente circa 0,1 M.

MR

La soluzione elettrolitica così preparata viene posta nello scomparto anodico il quale è separato da quello catodico da una porzione della medesima soluzione elettrolitica opportunamente gelificata e nel quale è presente l'anodo (rete di Pt). Nello scomparto catodico, in cui è presente un'altra porzione della medesima soluzione elettrolitica, viene aggiunto, sotto flusso di azoto, il composto in esame in modo tale da avere concentrazioni comprese fra 0,1 M e 0,1 mM, preferibilmente comprese nell'intervallo fra 0,01 M e 0,5 mM, particolarmente preferibilmente circa 1 mM. Si applica una opportuna d.d.p. fra gli elettrodi in modo da ottenere il radical anione voluto.

I materiali elettrodici impiegabili per realizzare l'elettrodo di lavoro sono preferibilmente platino, mercurio, piombo, argento, materiali compositi a base di Ti, materiali di carbonio conduttori, materiali conduttori contenenti carbonio, carbone vetroso, elettrodi chimicamente modificati, particolarmente preferito è il carbone vetroso per le seguenti caratteristiche: ampia finestra di d.d.p. applicabile, economicità, atossicità e semplicità d'uso. I solventi impiegabili sono preferibilmente solventi aprotici e loro miscele, quali ad es.: acetonitrile, dimetilformammide, N-metilpirrolidone, dimetilsolfossido; particolarmente preferita è la dimetilformammide.

Gli elettroliti di supporto impiegabili sono quelli contenenti preferibilmente: anioni perchlorato, anioni tetrafluoroborato, anioni esafluorofosfato, cationi litio, cationi sodio, cationi tetraalchilammonio e relative miscele; particolarmente preferiti sono gli anioni perchlorato e i cationi tetraetilammonio.

Le temperature di lavoro possono essere comprese fra -20 °C e +50 °C; particolarmente preferita è la temperatura ambiente.

I composti dell'invenzione, grazie alla presenza del gruppo C=O interposto fra

l'SBF e l'Arile, formano più facilmente il radicale anione rispetto a corrispondenti composti in cui il C=O è assente.

Infatti si è osservato che l'inserimento del gruppo funzionale C=O ha come conseguenza un notevole miglioramento della proprietà della molecola in quanto conferisce ad essa un incremento nella caratteristica di "elettron-accettore", spostando il potenziale standard, E° , della molecola verso valori più positivi (più bassi). È noto che il potenziale standard, E° , definito come in (6), si sposta verso valori più positivi rispetto a una molecola di riferimento quando le sue proprietà come elettron-accettore sono migliorate rispetto alla molecola di riferimento.

Con riferimento ai derivati dello Spirobifluorene aventi formula generale (II) secondo la presente invenzione ed ai corrispondenti radical anioni, il potenziale standard E° si sposta verso valori più positivi della quantità E° . L'incremento E° verso potenziali più positivi rispetto ai valori di corrispondenti composti non contenenti il gruppo funzionale C=O ha come vantaggio che gli impieghi delle molecole dell'invenzione comportano un risparmio energetico rispetto ad essi.

Una quantificazione del E° misurato mediante voltammetria ciclica (5) per l'aggiunta del sostituente R-Ar-C=O secondo l'invenzione, rispetto alla molecola dello SBF (formula (I)) è quantificabile indicativamente come segue: E° min 700 mV, per esempio 860 mV per il composto (miscela di VIa e VIb).

I composti dell'invenzione ed i corrispondenti radical anioni possono essere vantaggiosamente impiegati nel campo dell'elettroluminescenza in generale, in particolare per diodi emittenti luce (OLEDS), come componenti di switching molecolare, per ottica non lineare, in sistemi computazionali a base molecolare (quest'ultimo descritto in Aviram, ref. (1)), in transistor ad effetto di campo (FET)

(7) ed in semiconduttori a resistenza differenziale negativa (NDR).

I composti secondo l'invenzione possono essere applicati in forma di film sottile o rivestimento su un substrato idoneo secondo tecniche note agli esperti del ramo. I dispositivi recano almeno uno strato attivo comprendente i composti dell'invenzione, applicato su detto substrato.

Gli esempi seguenti vengono dati ad illustrazione dell'invenzione e non sono da considerare limitativi della portata della medesima.

Esempi

Reagenti e strumentazione: Solfuro di Carbonio (CS₂) Carlo Erba; Alluminio tricloruro (AlCl₃ Fluka); Cloruro di benzoile (PhCOCl) Aldrich; Cloruro di t-Bu-Benzole Aldrich; Cloruro di acetile (MeCOCl) Fluka; Cloruro di tionile (SOCl₂) Merck; t-butil Benzene (t-BuBz) Lancaster; IR: Perkin-Elmer 298, Shimadzu 470; NMR: Bruker AC 200.

Esempio 1 Preparazione del monobenzoil derivato SBFCOPh (III).

1,0 g di 9,9'-spirobifluorene (I) (3,16 mmol) vengono sciolti in 20 ml di solfuro di carbonio, raffreddando a 15°C sotto agitazione, poi addizionati con 2,95 g di AlCl₃ anidro (22,12 mmol) finemente polverizzato. Dopodichè 0,9 g di cloruro di benzoile (6,32 mmol) sciolti in 20 ml di solfuro di carbonio sono aggiunti goccia a goccia sotto agitazione per un tempo di 10 min. Alla miscela di reazione si fa raggiungere la temperatura ambiente e poi la miscela viene scaldata per un'ora a riflusso. Il solvente viene evaporato sotto vuoto e al residuo si aggiungono 50 g di ghiaccio e 25 ml di una soluzione 2N di HCl. La fase acquosa viene estratta con CH₂Cl₂ (3 x 15 ml).

Le fasi organiche riunite vengono lavate con acqua (20 ml), essicate e concentrate fino ad ottenere 1,8 g di residuo solido. Il prodotto viene purificato



mediante cromatografia a gel di silice con eluente esano:CH₂Cl₂ 70:30, fino ad ottenere 1,2 g (90 %) di 2-benzoil-9,9'-spirobifluorene (III), p.f. 260-261°C.

2-benzoil-9,9'-spirobifluorene (III) (C₃₂H₂₀O):

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, vs SiMe₄): 8,15 – 6,75 (m, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 196,05 (C=O); 149,11, 148,39, 146,17 140,54, 137,91, 136,91, (tutti C quaternari); 132,13, 131,14, 130,17, 129,84, 129,22, 128,46, 128,27, 128,25, 128,13, 125,56, 124,19, 121,12, 119,64 (tutti CH); 65,89 (C-spiro); ESI-MS (modo negativo): 457,4 (M + H⁺ + 2H₂O);

IR (KBr): 1696 (C=O). (il maggiore; gli altri picchi coerenti con la struttura).

Esempio 2 Preparazione del di-benzoil derivato SBF(COPh)₂ (miscela di IVa e IVb)

20 ml di Solfuro di Carbonio e 0,98 g di Cloruro di Benzoile (6,95 mmol) vengono introdotti in un recipiente di pirex di 250 ml sotto agitazione. La miscela è raffreddata a 15°C, poi vengono addizionati 0,93 g di AlCl₃ anidro (6,95 mmol), finemente diviso. Successivamente 1,0 g di 9,9'-spirobifluorene (I) (3,16 mmol) sciolto in 20 ml di Solfuro di Carbonio vengono aggiunti goccia a goccia sotto agitazione durante 30 minuti. La miscela di reazione viene scaldata a temperatura ambiente e poi a riflusso per 2 ore. Il solvente viene evaporato sotto vuoto e al residuo si aggiungono 50 ml di acqua e ghiaccio, e poi 20 ml di una soluzione 2N di HCl. La fase acquosa è estratta con CH₂Cl₂ (3 x 20 ml). Le fasi organiche riunite vengono trattate con 20 ml di una soluzione satura di Na₂CO₃, lavate con acqua (20 ml), essiccate e concentrate fino ad ottenere 2,1 g di residuo solido. I prodotti vengono purificati mediante cromatografia a gel di silice con eluente esano: CH₂Cl₂ 60:40 per dare due frazioni. Nella prima frazione si ottengono 0,86 g (52 %) di 2,2'-dibenzoil-9,9'-spirobifluorene

(miscela di IVa e IVb), come un liquido vetroso che col tempo solidifica in un solido ceroso, e nella seconda 0,46 g (35 %) di 2-benzoil-9,9'-spirobifluorene (III), p. f. 260-261°C.

2,2'-dibenzoil- 9,9'-spirobifluorene (miscela di IVa e IVb) (C₃₉H₂₄O₂):

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 8,00-6,75.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 195,80 (C=O), 149,82, 149,02, 147,69, 145,89, 141,72, 140,27, 137,68, 136,60 (tutti C quaternari); 131,94, 130,68, 130,33, 130,38, 129,80, 129,68, 128,99, 128,81, 128,71, 128,14, 128,02, 127,95, 127,77, 127,11, 126,78, 125,58, 124,13, 123,76, 120,78, 120,07, 119,38, (tutti CH); 65,82 (C-spiro); ESI-MS: (modo positivo): 526,6 (M + 2H⁺)
IR: (CCl₄): 1657 (C=O) (il maggiore; gli altri picchi coerenti con la struttura).

Esempio 3 Preparazione dei tert-butil-benzoil derivati: 2-SBF (CO-p-t-BuPh) (V) e 2,2'-SBF (CO-p-t-BuPh)₂ (miscela di VIa e VIb).

20 ml di CS₂ e 1,37 g di 4-tert-butil-benzoil cloruro (6,95 mmol) sono introdotti in un recipiente di pirex di 250 ml sotto agitazione. La miscela viene raffreddata a 15°C, poi vengono aggiunti 0,93 g di AlCl₃ (6,95 mmol) anidro finemente suddiviso. Successivamente 1,0 g di 9,9'-spirobifluorene (I) (3,16 mmol) sciolti in 20 ml di Solfuro di Carbonio vengono aggiunti goccia a goccia sotto agitazione per 30 minuti. Si fa raggiungere la temperatura ambiente alla miscela di reazione, e poi la si riscalda a riflusso per tre ore.

Il solvente viene evaporato sotto vuoto e al residuo si aggiungono 50 ml di acqua e ghiaccio, e poi 20 ml di una soluzione 2N di HCl. La fase acquosa viene estratta con CH₂Cl₂ (3 x 20 ml). Le fasi organiche combinate vengono trattate con 20 ml di una soluzione satura di Na₂CO₃, lavate con acqua (20 ml), essiccate e concentrate fino ad ottenere 2,7 g di residuo solido. I prodotti

vengono purificati mediante cromatografia a gel di silice con eluente Esano:CH₂Cl₂, 60:40 per dare due frazioni. Nella prima frazione si ottengono 0,39 g (26.2 %) di 2-(4-tert-butil-benzoil) 9,9'-spirobifluorene (V), m. p. 189-191°C, e nella seconda 1,15 g (56.8%) di di-(4-tert-butil)-benzoil-9,9'-spirobifluorene (miscela di Vla e Vlb), p.f. 100-105°C (deliq). 2-(4-tert-butil)-benzoil-9,9'-spirobifluorene (V) (C₃₆H₂₈O).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 8,0-6,7 (19H,m, ArH), 1,37 (9H, s, 3xCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 195,67 (C=O), 155,70, 149,98, 149,00, 147,84, 145,74, 141,81, 140,42, 137,13, 135,03, (tutti C quaternari); 130,66,130,01, 129,86, 128,95, 127,86, 127,82, 125,58, 125,00, 124,18, 123,86, 120,76, 120,10, 119,32,(tutti CH); 65,95 (C-spiro); 34,09 (C(Me)3), 31.08 (CH₃); ESI-MS (modo negativo):475,9 (M - H).

IR (CCl₄): 1660 (C=O) (il maggiore); gli altri picchi coerenti con la struttura.

2,2'-di-(4-tert-butil)-benzoil-9,9'-spirobifluorene (miscela di Vla e Vlb) (C₄₇H₄₀O₂):

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 8,00 –6,75 (22H, m, ArH), 1,34 (18 H, s,6x CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 195,60 (C=O); 155,81, 149,01, 148,22, 145,89, 140,51, 137,13, 135,01 (tutti C quaternari); 130,95, 129,85, 129,06, 128,11, 125,38, 125,04, 124,10, 121,00, 119,49 (tutti CH); 65,72 (C-spiro); 34,09 (C(Me)3);31,03 (CH₃).

ESI-MS (modo negativo):655,6 (M + H₂O);

IR (CCl₄): 1660 (C=O) (il maggiore), gli altri picchi coerenti con la struttura.

Esempio 4 Sintesi del radicale anione del composto (miscela di Vla e Vlb).

Un'aliquota di N,N-dimetilformammide (DMF) (Riedel De Haen) viene addizionata con allumina (Riedel De Haen) pre-trattata a 600 °C per 12 h per

renderla anidra. La DMF viene quindi distillata due volte sotto pressione ridotta a temperatura non superiore a 27 °C. Alla DMF così ottenuta viene addizionata una quantità di tetraetilammonio perclorato Et₄NClO₄ (Fluka), preventivamente seccato a temperatura ambiente sotto vuoto per 24 h, tale da formare una soluzione a concentrazione 0,1 M. Alla soluzione elettrolitica, nello scomparto catodico di una cella elettrolitica divisa viene aggiunto, sotto flusso di azoto, il 9,9'-spirobifluorene-2,2'-di-(4-tert-Butil)-benzoile (miscela di Vla e Vlb) in modo tale da avere una concentrazione 0,001 M. Nello scomparto catodico della cella divisa in due scomparti sono posti un elettrodo di carbone vetroso reticolato e l'elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE). Nello scomparto anodico, separato da quello catodico dalla soluzione elettrolitica opportunamente gelificata (si porta all'ebollizione una soluzione di 20 ml di N,N-dimetilformammide (DMF) (Riedel De Haen) contenente 5 g di tetraetilammonio perclorato Et₄NClO₄ (Fluka), quindi si addiziona molto lentamente 1 g di metilcellulosa (BDH Chemicals), quindi si mantiene all'ebollizione per circa 5 minuti agitando continuamente, poi, a caldo si versa la soluzione gelificata nello scomparto anodico), è presente l'anodo a rete di Pt. Si applica una d.d.p. fra gli elettrodi di -1,6 V (vs. SCE).

Esempio 5 Preparazione di (miscela di Vla e Vlb) con metodo alternativo.

a) Preparazione di 2,2'-diacetil-9,9'-spirobifluorene

A 1,0 g di 9,9'-spirobifluorene (3,16 mmoli) disciolti in 20 ml di Solfuro di Carbonio si aggiungono 2,95 g di AlCl₃ (22,12 mmoli) anidro, finemente polverizzato. Si addizionano 0,5 g di CH₃COCl (6,32 mmoli) in 20 ml di sulfuro di carbonio goccia a goccia e sotto agitazione, in 10'. Poi si tiene a riflusso per un'ora, quindi si porta a secco su rotavapor. Si decompone con 50 g di ghiaccio



e 25 ml di HCl 2N, e si estrae la fase organica con Diclorometano; si riuniscono gli estratti organici, si lavano con acqua e si essiccano su Solfato di Sodio anidro. Si purifica mediante cromatografia liquida, utilizzando come eluente una miscela CH₂Cl₂:esano 40:60 per dare 1,01 g di 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene (resa 80%,) (p.f. =255-257°C).

b) Preparazione dell'acido 2,2'-dicarbossilico dello spirobifluorene

Ad una soluzione di NaOH (1,5 g in 20 ml di acqua) posta a 0°C sono aggiunti goccia a goccia e sotto agitazione 0,6 ml di Bromo (11,68 mmoli), e quindi 0,75 g di 2,2'-diacetil-9,9'-spirobifluorene preparato come sopra detto (1,88 mmoli) in poco THF (tetraidrofurano). Dopo aver portato a rafflusso, si lascia in agitazione per 4 ore; quindi la soluzione giallo-chiaro viene trattata con una soluzione di Na₂S₂O₃ satura fino a scomparsa della colorazione. Dopo acidificazione con HCl diluito (3 N), si elimina al rotavapor il THF e si estrae più volte la fase acquosa con CH₂Cl₂; si riuniscono gli estratti, si lavano con acqua e si lasciano essiccare su Solfato di Sodio anidro. Dopo purificazione su colonna (eluente AcOEt:CHCl₃ = 10%) si ottengono 420 mg di acido (resa 55 %) sotto forma di prismi chiari come l'acqua, p.f. 352°C .

¹H-NMR (CD₃COCD₃): 6,61-7,81 (14 Ar-H).

¹³C-NMR (CD₃COCD₃): 167,17-141,55 (4+1 Cq); 130,92-121,28 (7 Ar-CH); 66,50 (2xC spiro).

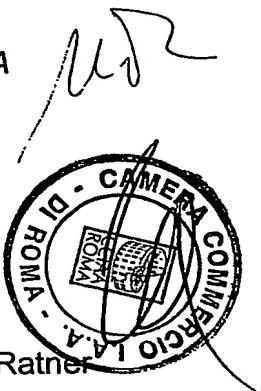
c) preparazione del SBF(COCl)₂

Ad una soluzione contenente 2 g di SBF(COOH)₂ preparato come detto sopra (5 mmoli) in 20 mL di SOCl₂ (275 mmoli) si aggiungono 3 gocce di DMF e si scalda a rafflusso per 4 ore. Dopo aver freddato, il cloruro di tionile in eccesso viene rimosso sotto pressione ridotta, quindi si aggiunge dell'etere di petrolio

(30-50 °C) e si distilla sotto vuoto per dare il cloruro di acile grezzo SBF(COCl)₂ (C₂₇H₁₄Cl₂O₂, PM = 441.32, resa del 60 % ca.).

d) preparazione del SBF(COPh-tBu)₂

Ad 1 g di SBF(COCl)₂ preparato come detto sopra (PM = 441.32; 2.27 mmoli) in 20 mL di solfuro di carbonio si aggiungono 0.66 g di AlCl₃ (PM = 133.3, 4.98 mmoli) anidro finemente polverizzato a 15°C (bagno acqua-ghiaccio). Si addizionano 0.77 mL di tert-Butilbenzene (PM = 316.4, 4.98 mmoli) goccia a goccia e sotto agitazione, in un periodo di mezz'ora e si lascia raggiungere RT. Poi si porta a riflusso e si mantiene l'agitazione per altre due ore. Si elimina il solvente al rotavapor e si decomponе con acqua e ghiaccio, quindi si tratta con HCl diluito e si estrae la fase organica con diclorometano. Si riuniscono gli estratti organici, si trattano con carbonato di sodio, si lavano con acqua e si seccano su solfato di sodio anidro. Si fa seguire una cromatografia su colonna usando come eluente una miscela di diclorometano-esano al 40%.



Riferimenti bibliografici

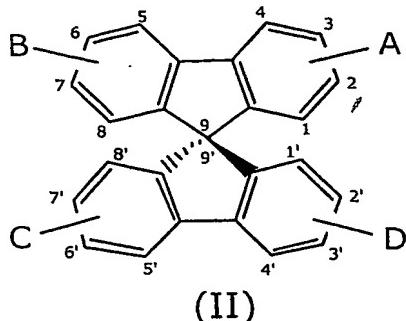
1. Haas G. and Prelog V., Helv. Chim. Acta (1969) 52, 1202-1218.
2. Aviram A et al ., J. Am. Chem. Soc. (1988) 110, 5687-92.
3. "Molecular Electronics: science and technology" A.Aviram and M.Ratner editors, Annals of the New York Academy of Science Vol. 1852 (1998)
4. Gore P. H., Chem. Rev. (1955), 55, p. 229.
5. Organic Electrochemistry", 4^a Ed., Henning Lund e Ole Hammerich Eds., Marcel Dekker Inc, NY, (2001).
6. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods" Wiley, New York. II ed. 2001, p. 3.
7. J.G.Laquindanum, H.E. Katz, A.Dodabalapur and A.J. Lovinger, J. Am. Chem. Soc., (1996) 118, pp 11331-11332.

UR

RM 2002 A 000411

RIVENDICAZIONI

1. Derivati dello Spirobifluorene e corrispondenti radical anioni aventi la seguente formula generale (II):



- in cui A, B, C e D, uguali o differenti fra loro, sono indipendentemente: H o R-Ar-C=O, con Ar gruppo aromatico ed R=H, C₁-C_n alifatico lineare, ramificato o ciclico, con n intero positivo > 0, preferibilmente C₁-C₁₈, più preferibilmente C₁-C₆.
2. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui Ar è scelto fra: gruppi aromatici, gruppi aromatici contenenti eteroatomi, gruppi aromatici condensati, gruppi aromatici condensati contenenti eteroatomi, detti gruppi potendo contenere uno o più sostituenti R, in cui R ha il significato specificato nella riv. 1.

3. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo le riv. 1-2 in cui Ar è scelto fra: fenile, bifenile, 1-naftile, 2-naftile, 2-tienile, 2-furile, 2-pirrolo.

4. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=C=D=H, A in posizione 2 con Ar=fenile, R=H.

5. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=D=H, A e C in posizione 2 e 2'

oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile R=H.

6. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=C=H, A e D in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile R=H.
7. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=C=D=H, A in posizione 2 con Ar=fenile, R=p-tert-Bu.
8. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=D=H, A e C in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile R= p-tert-Bu.
9. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo la riv. 1 in cui è: B=C=H, A e D in posizione 2 e 2' oppure in posizione 2 e 7', con Ar=fenile R= p-tert-Bu.
10. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo le riv. 1-9 in miscela tra loro come enantiomeri.
11. Derivati dello Spirobifluorene aventi la formula generale (II) e corrispondenti radical anioni secondo le riv. 1-9 in forma otticamente pura.
12. Metodo per preparare i composti di formula (II) secondo la riv. 1 comprendente gli stadi seguenti: impiegare come prodotto di partenza l'SBF non funzionalizzato (formula (I)) e addizionare ad esso il composto R-Ar-C=OCl ove Ar ed R hanno il significato indicato nella riv. 1, in presenza di un acido di Lewis, preferibilmente scelto tra AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃, particolarmente preferibilmente AlCl₃, in un solvente preferibilmente scelto tra nitrobenzene e CS₂, particolarmente preferibilmente CS₂, ad un temperatura di reazione compresa tra i 10 ed i 20°C.

- 11/2
13. Metodo per preparare i composti di formula (II) secondo la riv. 1 comprendente l'utilizzo, come intermedio, di SBF funzionalizzato come cloruro acilico SBF(COCl)_x, con x intero positivo 1 e pari al numero di sostituenti che si intendono ottenere sull'SBF; detto cloruro acilico viene poi combinato con R-Ar-H, in cui R ed Ar hanno il significato indicato nella riv. 1; detto intermedio cloruro acilico essendo preparato dai corrispondenti acidi carbossilici dell'SBF, SBF(COOH)_x, a loro volta ottenuti dai corrispondenti acetil-derivati SBF(COCH₃)_x, avendo x in entrambi i casi il significato sopra detto.
14. 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,-carbonil cloruro.
15. 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,2',7-tricarbonil tricloruro.
16. 9,9'-Spirobi[9H-fluorene]-2,2',7-7' tetracarbonil tetracloruro.
17. Metodo elettrochimico per la preparazione dei radical anioni corrispondenti ai derivati dello SBF secondo le riv. 1-11, metodo caratterizzato dal fatto che detti derivati da trasformare in radical anioni, ad una concentrazione compresa fra 0,1 M e 0,1 mM, preferibilmente compresa nell'intervallo fra 0,01 M e 0,5 mM, particolarmente preferibilmente circa 1 mM, sono aggiunti ad un solvente aprotico anidro contenente un elettrolita di supporto, anch'esso anidro, in modo tale da avere una concentrazione di quest'ultimo compresa fra 1 M e 0,01 M, preferibilmente 0,2 M e 0,05 M, particolarmente preferibilmente circa 0,1 M; la miscela essendo quindi posta in una cella di elettrolisi e applicando una d.d.p. fra gli elettrodi in modo da ottenere il radical anione voluto.
18. Dispositivi elettronici, in particolare sistemi per elettroluminescenza, sistemi computazionali a base molecolare, OLEDs, componenti di switching molecolare, componenti per l'ottica non lineare, sistemi computazionali a base molecolare, transistor ad effetto di campo, semiconduttori a resistenza

differenziale negativa, detti sistemi comprendendo elementi che recano sulla propria superficie almeno uno strato di un film o rivestimento comprendenti almeno uno fra i composti secondo le riv. 1-11.

19. Uso dei composti secondo le riv. 1-11 nella componentistica per l'elettronica molecolare, in particolare sistemi per elettroluminescenza, sistemi computazionali a base molecolare, OLEDS, componenti di switching molecolare, componenti per l'ottica non lineare, sistemi computazionali a base molecolare, transistor ad effetto di campo, semiconduttori a resistenza differenziale negativa.

/PV

Roma, 31 Luglio 2002

Per Università degli Studi di Roma

Maria Vittoria Primiceri
La Sapienza
Il Mandatario

Dr.ssa Maria Vittoria Primiceri

